

**POLYBUTADIENE RUBBER****Publication number:** JP61073707**Publication date:** 1986-04-15**Inventor:** ODA YASUSHI; ISHIGUCHI KOJI; OKAMOTO NAOMI**Applicant:** UBE INDUSTRIES**Classification:****- international:** C08F36/00; C08F136/06; C08L9/00; C08L21/00;  
C08F36/00; C08F136/00; C08L9/00; C08L21/00; (IPC1-  
7): C08F136/06**- European:****Application number:** JP19840197086 19840919**Priority number(s):** JP19840197086 19840919**Report a data error here****Abstract of JP61073707**

**PURPOSE:**A polybutadiene rubber which can give a vulcanizate having suitable properties for tire side walls, containing a boiling n-hexane-insoluble portion, a boiling n-hexane-soluble portion and a specified-MW component in this soluble portion at specified contents, respectively. **CONSTITUTION:**A high-cis-1,4-polybutadiene-based polybutadiene comprising 1-15wt% boiling n-hexane-insoluble portion of a reduced relative viscosity (as measured in a tetralin solution of 0.2g/100cc concentration at 130 deg.C) of 0.5-4 and 85-99wt% boiling n-hexane-soluble portion of a weight-average MW (in terms of polystyrene) of 30-800,000, wherein the boiling n-hexane-soluble portion contains 9-30 wt.% components of a MW (in terms of polystyrene)  $\leq 50,000$ . Said polybutadiene rubber is preferably has a boiling n-hexane-insoluble portion of 3-12wt% and a boiling n-hexane-soluble portion of 88-97wt%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-73707

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 136/06

識別記号

庁内整理番号  
6681-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリブタジエンゴム

⑮ 特 願 昭59-197086

⑯ 出 願 昭59(1984)9月19日

⑰ 発 明 者 小 田 泰 史 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑱ 発 明 者 石 口 康 治 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑲ 発 明 者 岡 本 尚 美 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリブタジエンゴム

## 2. 特許請求の範囲

1. 還元比粘度(130℃における濃度0.2 g/100cc・テトラリン溶液)が0.5~4.0の沸騰n-ヘキサン不溶分1~15重量%とポリスチレン換算重量平均分子量が30万~80万の沸騰n-ヘキサン可溶分85~99重量%とからなり、かつ該沸騰n-ヘキサン可溶分中にポリスチレン換算分子量5万以下の成分が9~30重量%含まれていることを特徴とする高スー1,4-ポリブタジエンを主成分とするポリブタジエンゴム。

2. 沸騰n-ヘキサン不溶分が3~12重量%の範囲にあり、沸騰n-ヘキサン可溶分が88~97重量%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリブタジエンゴム。

3. 沸騰n-ヘキサン不溶分の還元比粘度が0.8~3.0の範囲にあることを特徴とする特

許請求の範囲第1項もしくは第2項記載のポリブタジエンゴム。

4. 沸騰n-ヘキサン可溶分中に含まれるポリスチレン換算分子量5万以下の成分が15~25重量%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載のポリブタジエンゴム。

## 3. 発明の詳細な説明

## [発明の分野]

本発明は、新規なポリブタジエンゴムに関するものである。

## [発明の背景]

近年、高速道路の発達および内燃機関などの発達に伴ない自動車の高速走行が日常的に行なわれるようになってきている。このような自動車の高速化が進むに従って、それに対応すべくタイヤにも種々の改良がなされている。特に、最近高速の自動車用のタイヤとしてラジアルタイヤの普及がめざましい。そして、このようなタイヤを形成するゴム素材として高スー1,4-ポリブタジエンゴ

ムなどのポリブタジエンゴムを用いることが一般的となっている。

一般にタイヤは、大別するとタイヤの地面に接する部分（トレッド）、タイヤの本体内部を形成する部分（カーカス）、タイヤの横壁（サイドウォール）、タイヤをリムに係合する耳部およびこの耳部に埋設されたビードなどより構成されている。通常、上記のようなタイヤの各部分はその機能に適合した素材が厳選され使用されている。そして、タイヤの高速性能を向上させるためにトレッドおよびビードは、高い弾性率の素材が使用され、またサイドウォールには走行中のタイヤの変形を集中する為に低い弾性率のゴム素材が使用されている。特に乗用車用タイヤの場合には、サイドウォールに用いるゴム素材は、通常のタイヤに使用する素材よりもさらに低弾性率のものを使用することが好ましいとされている。さらにサイドウォール用のゴム素材は、過酷な条件下で使用されることから、亀裂などの損傷に対する優れた抵抗性（耐屈曲亀裂成長性として表示される）が

3

悪いとの問題がある。またさらに、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムは、加硫前の配合物のダイスウェル比が高すぎて押し出し加工性が劣るとの問題もあった。

このような実情から、従来の高ススー1、4-ポリブタジエンゴムの優れた物性を維持しつつ、ラジアルタイヤなどの高速性能を要求されるタイヤのサイドウォールに適用することができるようにポリブタジエンゴムの物性を改良することがこの業界の懸案事項となっていた。

これまでに、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムの改良として、一部にシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエン構造を有する1、4-ポリブタジエンゴムが提案されている（特公昭49-17666号公報）。このポリブタジエンゴムは、従来の高ススー1、4-ポリブタジエンゴムに比較すると、加硫物の耐屈曲亀裂性能は格段に上昇し、更に配合物のダイスウェル比は減少して押し出し加工性も良好となるが、半面、加硫物の弾性率が高くなる傾向があり、特に上述のラジアル

5

必要とされている。一方タイヤの生産性を向上させる必要から、使用するゴム素材は優れた押し出し加工性（特に、ダイスウェル比が問題となることが多い）を有していることもまた必要となる。

〔従来技術およびその問題点〕

タイヤのサイドウォール用のポリブタジエン素材としては、一般に高ススー1、4-ポリブタジエンゴムが使用されている。

通常、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムをサイドウォールとして使用するタイヤは、ゴムにカーボンブラック、老化防止剤、加硫促進剤および硫黄などを加えてポリブタジエンゴム配合物とし、この配合物を押し出し工程にかけた後、成形し、加熱加硫することにより製造される。

高ススー1、4-ポリブタジエンゴムは、基本的には、ゴム自体、配合物および加硫物共にタイヤのサイドウォール用の素材として優れた物性を示す。特に上記のような工程をへて加硫された加硫物の弾性率はサイドウォールとして好ましい値を示すのであるが、加硫物の屈曲亀裂成長性能が

4

ルタイヤのような高い高速性能が要求されるタイヤのサイドウォール用のゴム素材としては問題がある。

ポリブタジエンゴムの弾性率を低下させる方法としては、たとえば、ポリブタジエンゴムに配合するカーボンブラックの配合率を低くする方法が知られている。ポリブタジエンゴムに配合するカーボンブラックの配合率を、加硫物の弾性率がタイヤのサイドウォールに適する程度になるように低下させると、今度はポリブタジエンゴム配合物（未加硫の状態）のダイスウェル比が極度に大きくなり、押し出し加工工程でエッジ切れなどが発生することがあり、所望の形状のものを押し出すことが困難になるとの問題が発生する。またさらに、肉薄のものを押し出すことは特に困難になる傾向がある。このように押し出し加工工程で得られる物の形状が制限されると、タイヤの成形が制約を受けることがあり、また、肉薄のものを押し出すことが困難であることから、タイヤの軽量化の点でも制約を受けることがある。さらに最近では

6

上述したように押し出されるゴム配合物のダイスウェル比を特定の範囲にすることが生産性を向上させるための必須要素となっているが、上述したように押し出し速度が高速になるほどエッジ切れが多発する傾向があるために、生産性が問題になる。

このようにカーボンブラックの配合率を低下させることによりポリブタジエンゴムの加硫物の弾性率を低下させた場合には、必然的に配合物のダイスウェル比が大きくなるとの問題が発生するためこの方法の利用には限界がある。

また、高シスー1、4-ポリブタジエンゴムの他の改良策として、高シスー1、4-ポリブタジエンに低分子量のポリブタジエンを混合して加硫物の耐屈曲亀裂成長性能を向上させ、さらに配合物のダイスウェル比を低下させて押し出し加工性を向上させる方法も提案されている。しかしながら、この方法により得られるポリブタジエンゴムは、その加硫物の弾性率が低くなりすぎるためサイドウォール用のゴム素材としては適当というこ

7

量%とポリスチレン換算重量平均分子量が30万～80万の沸騰n-ヘキサン可溶分85～99重量%とからなり、かつ該沸騰n-ヘキサン可溶分中にポリスチレン換算分子量5万以下の成分が9～30重量%含まれていることを特徴とする高シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とするポリブタジエンゴムを提供する。

#### 〔発明の効果〕

本発明のポリブタジエンゴムは、高シスー1、4-ポリブタジエンの優れた特性を保持しつつも配合物のダイスウェル比（スウェル比）が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な弾性率を示し、更に加硫物の耐屈曲亀裂成長性能が非常に良好な値を示す。したがって、本発明のポリブタジエンゴムをサイドウォールの素材として使用したタイヤは、優れた高速耐久性を示す。また、この配合物のダイスウェル比が低いことから、優れた押し出し加工性を示し、タイヤ製造の作業性が向上する。

#### 〔発明の詳細な記述〕

9

とはできない。さらに、この方法により得られるポリブタジエンゴムは、動的粘性率が低くなり、貯蔵中に室温付近の温度で流動（すなわち、ゴールドフロー）を起す傾向があり好ましくない。

このように、従来技術によって高シスー1、4-ポリブタジエンゴムをタイヤのサイドウォール用の素材として使用する場合には、その配合物、加硫物について要求される諸物性を完全に満足し、かつラジアルタイヤの高速耐久性などの高速性能を具備したタイヤのサイドウォールを得ることは実質的にできなかった。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、ポリブタジエンゴムの優れた物性を犠牲にすることなく加硫物が特にタイヤのサイドウォールとして好適な物性を示すポリブタジエンゴムを提供することにある。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、還元比粘度（130℃における濃度0.2g/100cc・テトラリン溶液）が0.5～4の沸騰n-ヘキサン不溶分1～15重

8

本発明は、基本的には高シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とし、さらにシンジオタクチック-1、2-ポリブタジエン（あるいはシンジオタクチック-1、2-ポリブタジエン構造を主要単位として有するポリブタジエン）を含む組成からなる。ただし、本発明のポリブタジエンゴム中の高シスー1、4-ポリブタジエンには一定量の低分子量のポリブタジエンが含まれる。

このポリブタジエンゴムは、たとえば種々の配合物を加えたポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比が押し出し加工に好適な範囲（通常、1.2～1.7）であるので加工性が良好であり、加硫物の弾性率を特にタイヤのサイドウォールに好適な範囲（たとえば、100%の引張弾性率：一般には、15～25kg/cm<sup>2</sup>）であり、また、加硫物の耐屈曲亀裂成長性能（指数）が高く（一般には、400以上）であるにもかかわらず、ポリブタジエン自体の動的粘性率およびムーニ粘度、配合物のムーニ粘度および加硫物の硬さなどのポリブタジエンゴムの他の優れた物性が悪

10

影響を受けることがない。

なお、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン構造を含む高シス-1, 4-ポリブタジエンゴムを製造する方法は特公昭49-17666号公報に開示されている。しかしながら、この方法をそのまま利用して得られるポリブタジエンゴムは、低分子量の高シス-1, 4-ポリブタジエンゴムの含有率が低いと、このポリブタジエンゴムを用いて加硫して製造されるサイドウォールの弾性率は通常高い値を示し、タイヤの高速耐久性が充分であるとは言いがたい。このポリブタジエンゴムに関しては、その物性などを後述する比較例2で詳述する。

シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン自体、およびシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン構造を分子中に比較的高率で含有するポリブタジエンは、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分として確認することができる。

そして、本発明のポリブタジエンゴムは、この沸騰n-ヘキサン不溶分を1~15重量%含むこ

11

この還元比粘度（還元粘度または換算粘度）は、沸騰n-ヘキサン不溶分の分子量の範囲を示唆するものである。

この不溶分の還元比粘度が0.5より低いとポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比が押し出し加工に適する程度に小さくならない。また、還元比粘度が4.0より高いとシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンが凝集塊になり分散不良となり易く、従って、ダイスウェル比が十分に小さくならず、また弾性率も低すぎ好ましくない。

本発明のポリブタジエンゴム中に含まれる高シス-1, 4-ポリブタジエンは実質的に沸騰n-ヘキサン可溶分として確認することができる。本発明のポリブタジエンゴムに含まれる沸騰n-ヘキサン可溶分は、実質的に本発明にポリブタジエンゴムから沸騰n-ヘキサン不溶分を減じた値である。

本発明において沸騰n-ヘキサン可溶分は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）

13

とが必要であり、特に3~12重量%含むことが好ましい。

この不溶分の量が1重量%より少ないと、このポリブタジエンゴムに配合剤を加えて得られる配合物のダイスウェル比が、押し出し加工に適する程度に低くならない。また、この加硫物の弾性率が低くなりすぎ耐屈曲亀裂成長性が悪くなる。一方、15重量%より多いとダイスウェル比は小さくなり配合物の押し出し加工性は良好となるが、加硫物の弾性率が過度に大きくなるために、たとえばサイドウォール用のゴム素材としては好ましくない。

さらに本発明のポリブタジエンゴムは、上記の沸騰n-ヘキサン不溶分の還元比粘度が0.5~4の範囲にあることが必要であり、特に0.8~3.0の範囲にあることが好ましい。

本発明における還元比粘度とは、沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gを100ccのテトラリンに溶解して、130℃の温度にてウペローデ粘度計を使用して測定した値である。

12

で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量が30万~80万の範囲にあることが必要である。従って、沸騰n-ヘキサン可溶分にほぼ対応する高シス-1, 4-ポリブタジエンはポリスチレン換算重量分子量が30万~80万の範囲のものとなる。

沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が30万より小さいと、加硫物の弾性率が低すぎたり、あるいは引張強度などの物性が悪化する。また、80万より大きいと配合物のダイスウェル比が十分に小さくならないため加工性が不良となる。

なお、本発明のポリブタジエンゴムの分子量および重量平均分子量は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて分子量既知の標準ポリスチレンを測定して検量線を作成し、ポリブタジエンゴムの測定値を検量線に対応させ換算したポリスチレン換算分子量である。また、次に記載するポリスチレン換算分子量も上記と同様の方法により換算した値である。

14

本発明のポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン可溶分は、ポリスチレン換算分子量5万以下の低分子成分を9~30重量%含むことが必要であり、特に15~25重量%含むことが好ましい。

本発明のポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン可溶分が、ポリスチレン換算での分子量5万以下、一般には5千~5万の範囲の低分子量のポリブタジエンを上記の範囲で含むことにより、ポリブタジエンゴムの弾性率がサイドウォールとして好適な範囲の値となり、かつポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比を押し出し加工に適した範囲に保持することができるのである。従って、この分子量5万以下の可溶分の量が9重量%より少ないと、配合物のダイスウェル比が加工に適した範囲にまで低下しないため押し出し加工性が劣り、更に、加硫物の弾性率が高すぎて高速性能を要求されるラジアルタイヤなどのサイドウォール用の素材としては好ましくない。一方、30重量%より多いと、配合物のダイスウェル比は低下するが、加硫物の弾性率が低くなりすぎ実用性がな

15

う・四ヨウ化チタン系など）およびランタン系列希土類元素系の触媒（例、トリエチルアルミニウム・有機酸ネオジム・ルイス酸系など）などを挙げるができる。

シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを生成する重合触媒（以下、単に「シンジオ触媒」と記載することもある）もまた公知のものを使用することができる。この触媒の例としては、可溶性コバルト（例、コバルトオクテート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなど）有機アルミニウム化合物（例、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなど）および二硫化炭素よりなる触媒などを挙げるができる。なお、このシンジオ触媒は、上記のもの以外にも特公昭47-19892号公報および特公昭47-19893号公報に記載されているもの等を使用することができる。

また、低分子量のポリブタジエンは、分子量調節剤と、たとえば1, 4重合触媒のような触媒と

17

い。さらにポリブタジエンゴムがコールドフローを起す傾向がある。

本発明のポリブタジエンゴムの製造する方法に特に制限はない。製造方法の例としては、高スー-1, 4-ポリブタジエンを高収率で生成させる重合触媒、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを生成させる重合触媒、および分子量調節剤を適宜選択して、特性の異ったポリマーを個別に調製してブレンドして製造する方法を挙げることができる。あるいは、上記触媒および分子量調節剤を重合反応系に添加して連続的に製造し、これに必要な量の低分子量のポリブタジエンを配合する方法などを挙げるができる。

高スー-1, 4-ポリブタジエンを生成する触媒（以下単に「1, 4重合触媒」と記載することもある）は、公知のものを適宜使用することができる。このような触媒の例としては、チーグラ-ナッタ触媒（例、ジエチルアルミニウムクロライド・コバルト系、トリエチルアルミニウム・三フッ化ホウ素・ニッケル系、トリエチルアルミニ

16

を組合せて使用して生成させることができる。

使用する分子量調節剤に特に制限はない。分子量調節剤の例としては、1, 5-シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類または $\alpha$ -オレフィン類などを挙げることができ、これらを単独であるいは混合して使用することができる。

なお、本発明のポリブタジエンゴムに含まれる高スー-1, 4-ポリブタジエン、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンおよび低分子量のポリブタジエン（高スー-1, 4-ポリブタジエン）の製造の際の反応温度、反応溶媒などの反応条件などは公知の方法に従って適宜設定することができる。

本発明のポリブタジエンゴムの製造する具体的な方法の例としては、

I.) 1, 4重合触媒を使用して比較的高い分子量の高スー-1, 4-ポリブタジエンを製造し、次いでこの反応系にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを連続的に製造し、このポリブタジエンと、予め調製し

18

た低分子量成分を含む高シスー1、4-ポリブタジエンを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

II) 1、4重合触媒を使用して比較的高い分子量の高シスー1、4-ポリブタジエンを製造し、次いでこの反応系にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエンを連続的に製造し、このポリブタジエンと予め調製した低分子量のポリブタジエンとを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

III) 低分子量のポリブタジエンを製造し、次いでこの反応溶液にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエン構造をも製造して、予め調製した高シスー1、4-ポリブタジエンを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

IV) 低分子量のポリブタジエン、シンジオタクチックー1、2-ポリブタジエンおよび高シスー1、4-ポリブタジエンをそれぞれ個別に製造して反応溶液と共にブレンドする方法、

19

硫促進剤および加硫剤など通常の配合剤が加えられてポリブタジエンゴム配合物となる。そして、このようにして調製された配合物は、常法に従って押し出し加工され、更に成形された後、加熱加硫される。

なお、本発明のポリブタジエンゴムは、タイヤのサイドウォールのみならず他のものに使用することもできることは勿論である。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

なお、本発明のポリブタジエンゴムおよび比較例のポリブタジエンゴムについての各種測定は、次のようにして行なった。

#### 分子量の測定

GPC(ゲルパーエミッシュンクロマトグラフ)を利用し、予め標準ポリスチレン(東洋曹達精製)を用いて作成した検量線から算出したポリスチレン換算値を分子量とした。

また、ポリスチレン換算重量平均分子量は上記のようにして得た換算値より算出した。

装置: HLC-802A型(東洋曹達精製)

21

V) 重合触媒を選択して重合を行なうかセメントブレンドすることによりシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエンと一部の高シスー1、4-ポリブタジエンとを混合状態にして、高シスー1、4-ポリブタジエンの残部をドライブレンドする方法、および、

VI) 分子量調節剤の量を調整しながら1、4重合触媒を用いて低分子量のポリブタジエンを含む高シスー1、4-ポリブタジエンを連続的に製造し、次いでこの重合反応系にシンジオ触媒を投入して特定量のシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエンを製造し、予め調製した低分子量のポリブタジエンを所定量となるまで添加してブレンドする方法などを挙げることができる。

このようにして調製されるポリブタジエンゴムには、通常使用されている添加剤(例、老化防止剤など)を含有することができる。

タイヤの製造においては、このようにして製造されたポリブタジエンゴムは、通常、カーボンブラック、プロセスオイル、滑剤、老化防止剤、加

20

カラム: GMH6000、二本直列

検出器: 屈折計

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0 ml/分

測定温度: カラム槽 40℃、検出器 40℃

サンプル濃度: 0.0025 g/100 ml

サンプル注入量: 0.5 ml

#### 固有粘度

試料をトルエンに溶解してキャノンフェンスケ粘度計を用いて30℃にて測定した。

#### マイクロ構造

試料を赤外線吸収スペクトル法(モレロ法)により測定して決定した。

#### 還元比粘度

沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gを100ccのテトラリンに溶解して、130℃の温度にてウベローデ粘度計を使用して測定した。

#### 動的粘性率

コンプレート型レオメータ(岩本製作所製)を用いて温度100℃、角周被数 $5 \times 10^{-3}$ ラジ

アン／秒にて測定した。この値はポリブタジエンゴム配合物のコールドフロー性を示唆するものである。動的粘性率が小さいほどコールドフローし易いことを示す。

#### ムーニ粘度

J I S - K - 6 3 0 0 に規定されている測定法に従って測定した。

#### ダイスウェル比

ポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比は、キャピラリーレオメータ（インテスコ社製）を用いて温度 1 0 0 °C、ダイ L / D = 2 mm / 1 mm、剪断速度 6 0 sec<sup>-1</sup>にて測定した。

#### 引張弾性率および硬さ

加硫物の引張弾性率および硬度は、J I S - K - 6 3 0 1 に規定されている測定法に従って測定した。

#### 耐屈曲亀裂成長（指数）

加硫物の耐屈曲亀裂成長（指数）は、2 mm の亀裂が 1 5 mm に成長する程度を J I S K - 6 3 0 1 に規定されている測定法に従って測定した。

2 3

モルを加えて 2.5 分間攪拌を行ないブタジエンのシス-1, 4 重合を実施した。この段階でのポリマーの固有粘度 [η] は 1.8 であった。

シス-1, 4 重合終了後、直ちに重合反応液にトリエチルアルミニウム 4 : 4 ミリモル、二硫化炭素 0.2 ミリモルおよびコバルトオクトエート 0.049 ミリモルを加えて、この重合反応液の液温を 4 0 °C に調節して 2.5 分間攪拌を行ない、シンジオタクチック-1, 2 重合を実施した。

反応の停止は、2, 4-ジターシャルブチル-*p*-クレゾール 0.5 g を 5 m l のメタノール・ベンゼン混合液（5 0 : 5 0）に溶かした溶液を加えて行なった。

ポリマーを常法に従って反応溶液から分離し、以下に記載する事項について測定を行なった。

得られたポリマーのムーニ粘度は、5 0（M L 1 4 4 1 0 0 °C、以下同様）沸騰 *n*-ヘキサン不溶分は 1 2 % であった。残りの沸騰 *n*-ヘキサン可溶分の固有粘度 [η] は、1.8 であり、シス-1, 4 構造は 9 6.9 % であった。

2 5

また、本発明の実施例および比較例で使用したポリマー A 乃至 H は、以下に記載する方法で製造した。これらのうちポリマー A ~ D は、沸騰 *n*-ヘキサン不溶分（実質的にシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンに相当する）を含む高シス-1, 4-ポリブタジエンである。ポリマー E ~ H は、ほぼ沸騰 *n*-ヘキサン可溶分（実質的に高シス-1, 4-ポリブタジエンに相当する）のみからなるものであるが、この内ポリマー H は低分子の高シス-1, 4-ポリブタジエンを比較的多量含むものである。

#### ポリマー A

空気を窒素ガスで置換した容量 2 l のオートクレーブに脱水ベンゼン 6 0 8 g に 1, 3'-ブタジエン 1 9 2 g を溶解した溶液を入れ、さらに水 2.2 ミリモルを加えて 3 0 分間攪拌を行なった。この混合溶液の液温を 4 0 °C に調節して、この溶液にジエチルアルミニウムクロライド 4.2 ミリモル、コバルトオクトエート 0.015 ミリモルおよび 1, 5-シクロオクタジエン 1 1 ミリ

2 4

#### ポリマー B

シス-1, 4 重合の際の 1, 5-ジシクロオクタジエンの量を 9 ミリモルとした以外はポリマー A の場合と同様に操作してポリマー B を製造した。

このポリマー B のムーニ粘度は、6 2、沸騰 *n*-ヘキサン不溶分は 1 2.1 % であった。残りの沸騰 *n*-ヘキサン可溶分の固有粘度 [η] は、2.0 であり、シス-1, 4 構造は 9 7.1 % であった。

#### ポリマー C

シス-1, 4 重合の際の 1, 5-シクロオクタジエンの量を 9 ミリモルとし、シンジオ-1, 2 重合の際のコバルトオクトエートの量を 0.023 ミリモルとした以外はポリマー A の場合と同様に操作してポリマー C を製造した。

このポリマー C のムーニ粘度は、5 1、沸騰 *n*-ヘキサン不溶分は 6.0 % であった。残りの沸騰 *n*-ヘキサン可溶分の固有粘度 [η] は、2.0 であり、シス-1, 4 構造は 9 6.8 % で

2 6



あった。

#### ポリマーD

シス-1,4重合の際の1,5-シクロオクタジエンの量を9ミリモルとし、シンジオ-1,2重合の際のコバルトオクトエートの量を0.11ミリモルとした以外はポリマーAの場合と同様に操作してポリマーDを製造した。

このポリマーDのムーニ粘度は、80、沸騰n-ヘキサン不溶分は24.0%であった。残りの沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であり、シス-1,4構造は96.9%であった。

#### ポリマーE

内部の空気を窒素ガスで置換した容量2Lのオートクレープに、脱水ベンゼン60.8gに1,3-ブタジエン19.2gを溶解した溶液を入れ、さらに水2.2ミリモルを加えて30分間攪拌を行なった。次いでこの混合溶液の液温を40℃に調節して、この溶液にジエチルアルミニウムクロライド4.2ミリモル、コバルトオクトエート

27

た。またポリマーFは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、2.8であった。ポリマーFのシス-1,4構造は97.0%であった。

#### ポリマーG

シス-1,4重合の際の1,5-シクロオクタジエンの量を9ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーGを製造した。

このポリマーGのムーニ粘度は、4.0であった。また、ポリマーGは実質的にすべて沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であった。ポリマーGのシス-1,4構造は96.9%であった。

#### ポリマーH

シス-1,4重合の際の1,5-シクロオクタジエンの量を80ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーHを製造した。

このポリマーHは、液状であった。またポリマーHは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、

29

0.015ミリモルおよび1,5-シクロオクタジエン7ミリモルを加えて25分間攪拌を行ない、ブタジエンのシス-1,4重合を実施した。

反応の停止は、2,5-ジターシャルブチル-p-クレゾール0.5gを5mLのメタノール・ベンゼン混合液(50:50)に溶かした溶液を加えて行なった。

ポリマーを常法に従って反応溶液から分離し、以下に記載する事項について測定を行なった。

得られたポリマーEのムーニ粘度は、83であった。またポリマーEは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、3.1であった。このポリマーEはシス-1,4構造が97.1%であった。

#### ポリマーF

シス-1,4重合の際の1,5-シクロオクタジエンの量を7.5ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーFを製造した。

このポリマーFのムーニ粘度は、72であっ

28

その固有粘度 $[\eta]$ は、0.45であった。ポリマーHのシス-1,4構造は94.8%であった。

このようにして製造したポリマーを以下に示す実施例および比較例に示す割合でブレンドし、溶剤を除去した後、乾燥してポリブタジエンゴムを調製した。このポリブタジエンゴムに以下に示す配合表に従って配合を行ないポリブタジエンゴム配合物を調製し、このポリブタジエンゴム配合物を150℃の加熱温度で45分間加熱プレスを行ない加硫物を得た。

以下 余白

30

配合表

配合物	配合比(重量部)
ポリブタジエンゴム	100
FEFカーボン	45
アロマティックオイル	10
亜鉛華一号	3
ステアリン酸	2
老化防止剤 *1	1
加硫促進剤 *2	1
硫黄	1.5

註) \*1: (N-フェニル-N-イソプロピル-P-フェニレンジアミン)

\*2: (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、

#### [実施例 1]

上記のポリマーA50部、ポリマーF25部およびポリマーH25部をブレンドして溶剤除去、

31

ーF25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は40.5×10<sup>4</sup>、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は17.5%であった。また、このムーニ粘度は32、動的粘性率は2.5×10<sup>7</sup> poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のムーニ粘度も34であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も57であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のダイスウェル比(断面積比)、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [実施例 3]

実施例1において、ポリマーB50部、ポリマ

33

乾燥を行ないポリブタジエンゴムを得た。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.3であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は36.8×10<sup>4</sup>、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は18%であった。

得られたポリブタジエンゴムのムーニ粘度は26であり動的粘性率は2.3×10<sup>7</sup> poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のムーニ粘度もまた29であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も56であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のダイスウェル比(断面積比)、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [実施例 2]

実施例1において、ポリマーB50部、ポリマ

32

ーE28部およびポリマーH22部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は44.0×10<sup>4</sup>、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は16.0%であった。また、このムーニ粘度は36、動的粘性率は2.8×10<sup>7</sup> poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のムーニ粘度もまた41であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も59であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物(未加硫物)のダイスウェル比(断面積比)、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [実施例 4]

実施例1において、ポリマーC50部、ポリマ

34

—F25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は3%、この不溶分の還元比粘度は2.3であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $40.8 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は18.0%であった。また、このムーニ粘度は29、動的粘性率は $2.1 \times 10^7$  poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた33であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も54であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [実施例5]

実施例1において、ポリマーD50部、ポリマ

35

—E15部およびポリマーH35部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $32.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は25.0%であった。また、このムーニ粘度は22、動的粘性率は $2.0 \times 10^7$  poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた25であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も55であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [比較例1]

実施例1において、ポリマーF25部、ポリマ

37

—F25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は12%、この不溶分の還元比粘度は2.2であった。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $41.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は17.0%であった。また、このムーニ粘度は40、動的粘性率は $3.5 \times 10^7$  poiseであり良好であった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた44であり、良好であった。

さらに、加硫物の硬度も62であり、良好であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [実施例6]

実施例1において、ポリマーB50部、ポリマ

36

—D50部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解した。このゴムのポリスチレン換算重量平均分子量は $40.8 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は18.0%であった。また、ムーニ粘度は25、動的粘性率は $1.7 \times 10^7$  poiseであった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度は28であった。

さらに、加硫物の硬度は50であった。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### [比較例2]

市販のポリブタジエンゴム（UBEPOL VCR412、宇部興産製）を用いて実施例1と同様に測定を行なった。このポリブタジエンゴムは特公昭49-17666号公報に準じて製造されたものであ

38

る。このポリブタジエンの沸騰 n-ヘキサン不溶分は 12% であり、不溶分の還元比粘度は 2.1 であった。また沸騰 n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は  $37.5 \times 10^4$ 、分子量 5 万以下の沸騰 n-ヘキサン可溶分は、4.5% であった。このムーニ粘度は 46、動的粘性率は  $6.4 \times 10^7$  poise であった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度は 54 であった。

さらに、加硫物の硬度は 68 であった。

第 1 表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の 100% および 300% 引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔比較例 3〕

市販のポリブタジエンゴム（UBEPOL BR150、宇部興産精製）を用いて実施例 1 と同様に測定を行った。このポリブタジエンゴムは、高シスー 1, 4-ポリブタジエンを主成分とするポリブタジエンゴムである。このポリブタジエンゴムは実

質的に全て沸騰 n-ヘキサンに溶解した。このゴムのポリスチレン換算重量平均分子量は  $51.0 \times 10^4$ 、分子量 5 万以下の沸騰 n-ヘキサン可溶分は 4.0% であった。また、このムーニ粘度は 43、動的粘性率は  $3.0 \times 10^7$  poise であった。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度は 46 であった。

さらに、加硫物の硬度は 57 であった。

第 1 表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の 100% および 300% 引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

以下 余 白

39

第 1 表

	引張弾性率 kg/cm <sup>2</sup>		耐屈曲亀	
	ダイスウェル比	100%	300%	裂成長指数
実施例 1	1.46	22	85	560
2	1.46	22	87	460
3	1.52	24	91	440
4	1.68	19	75	400
5	1.22	27	105	590
6	1.30	20	78	540
比較例 1	1.88	14	62	350
2	1.41	42	135	440
3	2.31	20	79	100

本発明のポリブタジエンゴムは、加硫物の引張弾性率が、たとえば 100% 引張弾性率において  $19 \sim 27$  kg/cm<sup>2</sup> の値を示し、タイヤのサイドウォールとして好適である。さらに耐屈曲亀裂

41

40

成長指数 440 ~ 560 と非常に高い値を示し良好である。

また、ポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比も 1.22 ~ 1.68 の範囲であり優れた押し出し加工性を示している。

そして、ポリブタジエンゴムのムーニ粘度、動的粘性率、ポリブタジエンゴムの配合物のムーニ粘度および加硫物の硬さなどの他の物性には悪影響を及ぼしていないことが確認された。

これらに比較して比較例 1 は、引張弾性率が低すぎ、さらに耐屈曲亀裂成長指数も低い。また、動的粘性率が低いのでゴム配合物がコールドブローし易く、硬度も充分ではない。

比較例 2 は配合物のダイスウェルおよび加硫物の耐屈曲亀裂成長指数は好ましい範囲にあるが引張弾性率が高すぎてサイドウォール用の素材としては不適当である。

また、比較例 3 は、引張弾性率の値は好ましいがダイスウェル比が高すぎ、さらには耐屈曲亀裂成長指数が著しく低い。

42

このように本発明のポリブタジエンゴムは、ポリブタジエンゴムの優れた物性を維持しつつ、特にタイヤのサイドウォール用の素材として必要な物性をも併せ持った優れたポリブタジエンゴムであることが確認された。

特許出願人 宇部興産株式会社  
代理人 弁理士 柳川泰男